Глава 2

РОЛЬ И МЕСТО ГИДРОХИМИИ В РАЗВИТИИ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ОБЪЕКТАХ ОАО "Газпром"

2.1. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ, КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД НАБЛЮДЕНИЯ ЗА ПРОЦЕССАМИ, ПРОИСХОДЯЩИМИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Гидрогеохимический контроль – метод наблюдений за составом жидкостей, выносимых флюидальным потоком из эксплуатационных скважин через определенные промежутки времени. Гидрогеохимический контроль включает следующие частные виды контроля, проводимые посредством химических анализов воды:

контроль за обводнением разрабатываемой залежи;

контроль за обводнением отдельных объектов, пластов, образующих залежь;

контроль за обводнением подземных хранилищ газа;

контроль за солеотложением в скважинах и технологическом оборудовании;

контроль за коррозионными процессами;

контроль за состоянием цементных колонн и призабойной зоны пласта;

контроль за распространением промышленных стоков в пласте (если производится закачка сточных вод в пласт);

контроль за совместимостью сточных вод, подлежащих закачке в пласт с подземными водами;

изучение состава вод с целью поиска потенциального сырья, подлежащего извлечению из подземных вод;

контроль за экологической ситуацией в поверхностных и приповерхностных водах на объектах газовой промышленности.

Для осуществления всех перечисленных видов контроля необходимо владеть полноценной представительной гидрохи-

мической информацией, полученной при использовании наиболее надежных химико-аналитических методик определения.

Одна из основных задач, которые решаются химико-аналитическими методами – проведение гидрохимического контроля за обводнением разрабатываемой газовой (газоконденсатной) залежи требует проведения регулярных экспрессных определений состава вод, выносимых эксплуатационными скважинами в составе газо-жидкостного флюида. Для проведения этой работы необходимо осуществлять анализ большого количества проб жидкости в широком (непредсказуемом заранее) диапазоне минерализации (от долей граммов до нескольких сотен граммов в литре) различных составов и типов.

В этих условиях аналитику необходимо работать универсальными методами, которые позволили бы не менять модификаций метода от пробы к пробе, поскольку в дальнейшем интерпретатору аналитических данных предстоит осуществить скрупулезное сопоставление полученных результатов. Кроме того, объем отобранных проб может быть различным, а повторить отбор часто не представляется возможным. Поэтому при выборе методик определения компонентного состава вод аналитику необходимо иметь ориентировочное представление о минерализации и химическом облике вод, подлежащих анализу.

Для осуществления всех перечисленных видов контроля за составом жидкостей необходимо владеть представительной гидрохимической информацией, полученной при использовании наиболее надежных химико-аналитических методик определения. Стоимость одного полного анализа определения компонентного состава вод в химико-аналитических лабораториях газовой отрасли составляет порядка 100 дол. США и выше.

2.2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ВОД НА ОБЪЕКТАХ ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Основными разновидностями жидкостей, поступающими в газо-аналитические лаборатории отрасли, являются:

подземные воды, отобранные при бурении скважин или поступающие на поверхность при разработке месторождения;

конденсационные воды, выпадающие из газо-жидкостной смеси, выносимой эксплуатационными скважинами, при отборе газа;

технические жидкости, закачиваемые в скважины и технологическое оборудование для интенсификации добычи (ме-

танол, диэтиленгликоль, ингибиторы коррозии, продукты соляно-кислотной обработки и пр.), а также при проведении ремонтных работ и влияющие на состав подземных вод;

смеси пластовых, конденсационных вод и технических растворов в разных соотношениях;

сточные воды;

поверхностные воды.

Подземные воды

К подземным водам, выносимым на поверхность, относятся свободные и связанные воды. В пластовых условиях свободные воды подчиняются действию гравитационных, связанные – поверхностно-молекулярных и капиллярных сил.

Свободные воды заполняют пористые коллекторы, изолированные в кровле и подошве водоупорными толщами. По отношению к углеводородной залежи выделяют, в основном, подошвенные, контурные и законтурные пластовые воды, а также остаточные (останцовые и целиковые), заполняющие “мертвые пространства” залежей, т.е. ее объемы, из которых газ не смог вытеснить воду при формировании залежи.

К связанным водам относятся собственно остаточные, заполняющие вместе с газом (нефтью) часть порового пространства газопродуктивных пород. Эти воды газ также не смог вытеснить из пласта при формировании залежи, так как не смог преодолеть сил сцепления их с породой.

Обычно минерализация и состав перечисленных типов вод на одном месторождении довольно близки. Однако известны случаи, когда они существенно отличаются как по минерализации, так и по составу, что связано, скорее всего, с приуроченностью целиковых вод к самым застойным местам пластовой системы.

Условия существования перечисленных типов подземных вод различны. Действительно, остаточные воды соприкасаются со свободным газом по всей бесконечной поверхности порового пространства и постоянно находятся в равновесном состоянии со свободным газом. Подошвенные воды соприкасаются со свободным газом только по площади ГВК, и в равновесии с ним находится лишь небольшая часть их, непосредственно подстилающая залежь. Целиковые воды по характеру соприкосновения с газом занимают промежуточное положение.

Одна из задач, стоящих перед исследователем, заключается в поиске отличий в составе перечисленных типов вод, выделении гидрохимических коррелятивов, которые с достаточной

3 — 2097

Таблица 2.1

Состав пластовых вод газовых и газоконденсатных месторождений (мг/дм^3 — числитель, мг-экв/дм^3 — знаменатель)

Место-рождения	Номер сква-жины	Интервал перфора-ции, м	Воз-раст	Na^{+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	HCO_3^{-}	CO_3^{2-}	Σ	pH
Уренгой-ское	177	1258–1282	K_2C	6781,2 / 20281,8	256,5 / 12,8	126,5 / 10,4	10625,5 / 299,7	6,0 / 0,1	317,2 / 5,2	Не обн.	17813,7 / 610,1	7,2
	11	1298–1379	"	6433,7 / 279,7	251,4 / 12,5	78,2 / 6,4	10406,0 / 293,5	14,8 / 0,3	298,9 / 4,9	"	17482,2 / 597,4	7,4
	202	1505–1552	"	6871,1 / 298,4	196,8 / 9,8	71,0 / 5,8	11091,6 / 312,8	8,2 / 0,2	83,0 / 1,4	14,4 / 0,5	18320,2 / 628,7	8,3
	8456	2392–2428	K_1V	1406,5 / 61,2	83,2 / 4,1	13,0 / 1,1	2132,9 / 60,1	13,9 / 0,3	366,0 / 6,0	Не обн.	4014,5 / 132,8	7,0
	1486	2853–2882	"	3275,3 / 142,4	177,0 / 8,8	20,0 / 1,7	4983,6 / 140,6	16,5 / 0,3	732,0 / 12,0	"	9203,0 / 305,8	7,2
	1467	3001–3017	"	1869,0 / 80,9	13,5 / 0,7	6,0 / 0,5	2046,6 / 57,7	16,5 / 0,3	1464,0 / 24,0	72,0 / 2,4	4405,6 / 164,1	8,6
Мед-вежье	6	1194–1199	K_2C	6808,4 / 296,0	264,1 / 14,7	119,0 / 9,8	11293,3 / 318,5	13,2 / 0,3	102,4 / 1,7	Не обн.	18629,4 / 641,0	6,9
	100	1236–1246	"	6895,9 / 299,8	803,9 / 40,1	143,0 / 11,8	12436,1 / 350,8	18,1 / 0,4	31,7 / 0,5	16,8 / 0,6	20326,9 / 703,3	8,3
	36	1820–1850	"	6341,0 / 275,7	1021,9 / 51,0	45,0 / 3,7	11557,2 / 326,0	16,5 / 0,3	246,0 / 4,0	Не обн.	19226,0 / 660,7	7,2
Ямбург-ское	10	1195–1206	K_2C	6690,2 / 290,9	274,1 / 13,7	102,0 / 8,4	10953,0 / 308,9	Не опр.	244,0 / 4,0	Не обн.	18263,2 / 625,9	7,6

Продолжение табл. 2.1

Месторождения	Номер скважины	Интервал перфорации, м	Возраст	Na^{+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	HCO_3^{-}	CO_3^{2-}	Σ	pH
Ямбургское	18	1240–1270	"	5200,5 / 226,1	246,0 / 12,3	78,0 / 6,4	8509,0 / 240,0	Не опр.	268,0 / 4,4	12,0 / 0,4	14313,5 / 489,6	7,7
	135	1221–1225	"	5241,5 / 227,9	174,0 / 8,7	67,0 / 5,5	8510,0 / 240,0	12,0 / 0,3	61,0 / 1,0	24,0 / 0,8	14089,5 / 484,2	8,4
Заполярное	1040	1371–1386	K_2C	5851,7 / 254,4	275,0 / 13,7	77,6 / 6,4	9581,1 / 270,2	6,6 / 0,1	292,8 / 4,8	Не обн.	16108,8 / 550,3	7,5
Бованенковское	65	673–678	K_2C	3313,5 / 144,1	72,0 / 3,6	19,0 / 1,6	5035,0 / 142,0	Не опр.	415,0 / 0,8	12,0 / 0,4	8866,5 / 298,4	8,1
	69	723–726	"	2742,5 / 119,2	62,0 / 3,1	11,0 / 0,9	4255,0 / 120,0	20,0 / 0,4	171,0 / 2,8	Не обн.	7261,5 / 246,5	8,0
Оренбургское	202	1893–1903	C_2	75149,0 / 3267,4	22659,6 / 1130,7	2955,0 / 243,1	163533,5 / 4612,7	541,5 / 11,3	1049,2 / 17,2	Не обн.	265886,0 / 9282,3	7,5
	17	2013–2018	C_2mm	72820,9 / 3166,1	11165,4 / 557,5	2184,0 / 179,7	137603,7 / 3881,3	939,0 / 19,6	128,1 / 2,1	"	224839,9 / 7805,9	7,6
	302	2344–2360	C_1or	96491,3 / 3760,5	8859,5 / 442,1	1674,0 / 137,7	153040,0 / 4316,7	887,2 / 18,5	311,1 / 5,1	"	251262,3 / 8680,5	7,0
Астраханское	623	4071	C_2b	30767,3 / 1337,7	637,5 / 31,8	411,8 / 33,9	48452,7 / 1366,8	567,9 / 11,8	1573,8 / 25,8	276,0 / 9,2	83087,0 / 2827,2	7,5
	97		"	56861,7 / 2472,3	1178,8 / 58,8	358,0 / 29,5	89513,1 / 2524,8	440,3 / 9,2	1372,5 / 22,5	120,0 / 4,0	150013,7 / 5121,0	8,6

точностью позволили бы проводить диагностику вод, выносимых эксплуатационными скважинами в составе газожидкостного флюида, для чего требуется проводить как можно более полное определение компонентного состава, хотя бы в отдельных наиболее представительных пробах.

Приводим некоторые сведения об общем составе подземных вод крупнейших месторождений России (табл. 2.1), что позволит читателям понять с водами каких составов аналитику предстоит иметь дело на предприятиях газовой отрасли.

В табл. 2.2 показан состав микрокомпонентов подземных вод газовых месторождений.

Концентрирование микроэлементов связано с углеводород-

Таблица 2.2

Содержание микроэлементов в подземных водах газовых и газоконденсатных месторождений (мг/дм^3)

Элемент	Символ	Месторождение				
		Медвежье, $К_2С$	Уренгойское, $К_2С$	Уренгойское, $К_1V$	Оренбургское, P_1C	Астраханское, C_2B
Бром	Br^-	38–67	37–67	4–18	375–565	120–150
Йод	I^-	12–26	12–20	5–12	6–12	15–20
Фтор	F^-	0,4–1,06	0,4–1,9	0,8–5,5	3,6–7,3	–
Аммоний	NH_4^+	9–40	10–40	2–12	200–300	200–375
Окись кремния	SiO_2	2–3	0–4	2–18	–	–
Бор	B^{3+}	4–11	4–18	1–7	50–100	50–120
Калий	K^+	22–74	31–52	3–6	1300–1800	350–550
Литий	Li^+	0,2–2	0–1	0,1–0,8	7–15	23–50
Рубидий	Rb^+	0,05–0,3	0–0,1	0–0,3	1–6	–
Стронций	Sr^{2+}	18–75	32–120	5–17	168–450	91–160
Барий	Ba^{2+}	0–21	0–17	0–14	7,3	5–20
Кадмий	Cd	0,01–0,3	0,03–0,05	0–0,05	–	0,03–0,2
Свинец	Pb	0–0,6	0–0,3	0–0,1	1,5	0–0,8
Цинк	Zn	0,1–2,2	0,1–4,3	0–5	–	0,1–1,0
Медь	Cu	0–0,3	0–0,1	0–0,1	2	0–0,7
Кобальт	Co	0,01	0–0,1	0–0,02	0,3	0–0,1
Никель	Ni	0,02–0,03	0–1,2	0,02–0,08	0,8	0–0,2
Хром	Cr	0–0,02	0–0,45	0–0,6	2	0–0,1
Олово	Sn	–	–	–	–	0,3–0,8
Висмут	Bi	0–0,01	0,01–0,06	0,01–0,6	0,1	0,2–0,4
Ванадий	V	0–0,1	0–0,15	0–0,55	2,6	0–1,5
Серебро	Ag	0–0,2	0–0,2	0–0,03	0,1	0–0,06
Алюминий	Al	5	1–7	–	–	0,03–0,8
Молибден	Mo	0	0	0–0,003	–	0–0,3
Марганец	Mn	0,5	1–4	0–6	–	0,2–0,8
Титан	Ti	Следы	0–1	–	–	Следы
Галий	Ca	0,06	Следы	–	–	–
Марганец	Mn	0–2	0–5	0–5	6,0	0,01–5,0
Бензол		0,002–0,03	0,003–0,02	0–1,3	0,02–1,8	0–1,1
Фенол		0,6–1,0	0,6–1,3	0,3–1,2	–	0,02–0,05
Нафтеновые кислоты		4–6	2–5	4–8	1,0–3,1	6–29

ными залежами и падает при удалении от залежи. Обогащение подземных вод залежи микрокомпонентами вызвано формированием устойчивых органоминеральных комплексов. Повышенное содержание в пластовой воде летучих элементов, таких как йод, бром, бор, мышьяк, ртуть, связано со свойством этих элементов перемещаться вместе с газом, поэтому присутствие их отмечено в составе газовой фазы.

Кроме того, при разложении органического вещества генерируются агрессивные органические кислоты, которые способствуют разложению минералов. Восстановительная обстановка, невысокая величина pH, наличие органических кислот в водах газовых и газоконденсатных месторождений являются благоприятными факторами для накапливания элементов в водах.

Конденсационные воды

Конденсационные воды подчиняются законам термодинамики, так как находятся в парообразном состоянии и выпадают из водяного пара, содержащегося в газе залежи при изменении термобарических условий в процессе разработки. Поэтому состав конденсационных вод устанавливается в процессе эксплуатации залежи. Отмечено, что состав конденсационных вод, полученных из одной скважины, может меняться за короткие промежутки времени в результате изменений условий отбора, отработки скважины, скорости и температуры конденсирования влаги, а также зависят от точности применяемых аналитических методик определения. В целом, состав конденсационных вод газовых месторождений довольно однороден, что объясняется сходными условиями образования этих вод на разных промыслах.

Воды, выделенные в группу конденсационных – ультрапресные с минерализацией до 1 г/дм^3, которые по своему генетическому типу относятся к карбонатно-натриевым или, реже, хлоридно-кальциевым. Причем хлоридно-кальциевый тип конденсационной воды зачастую формируется в результате метаморфизации воды при ее разгазировании в поверхностных условиях либо под влиянием пластовых вод, когда они подошли к скважине при обводнении залежи. Среди анионов абсолютным преобладанием пользуется бикарбонатный ион, за ним следует хлоридный и сульфатный, среди катионов доминирует ион натрия. Характерно также присутствие кальция, магния, калия, аммония и кремния.

Анализ состава конденсационных вод показал присутствие в них практически всех микрокомпонентов, которые определе-

ны в пластовых водах (табл. 2.3). Причем относительные к хлору концентрации микрокомпонентов указывают на обогащение конденсационных вод относительно пластовых, что связано со следующими факторами:

при конденсации вод из паро-газовой смеси в них, прежде всего, растворяются агрессивные кислые газы (CO_2, H_2S, O_2), а также летучие компоненты (Br_2, I_2, NH_3, Hg, As и др.), которые вместе с газом присутствуют в составе газовой фазы, а при конденсации переходят в ионную форму;

при взаимодействии активных конденсационных вод с породами, слагающими месторождение, эти воды обогащаются ионами Ca^{2+}, Mq^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, HCO_3^{-} и др.; обогащение вод ионами Ca^{2+}, Mq^{2+} может произойти также при растворении карбонатного цемента скважин;

в конденсационные воды переходят значительные количества микрокомпонентов, источниками которых являются газы или породы месторождения, а также металл и цемент скважин, корродирующие под влиянием активных конденсационных вод;

Таблица 2.3

Содержание микрокомпонентов в конденсационных водах газовых месторождений, мг/дм^3

Элемент	Месторождение			
	Медвежье	Уренгойское		Оренбургское
	Газовое		Газоконденсатное	
Br	0,3–1,6	0,5–0,8	0,3–2,0	2–6
J	0,0–0,4	Сл.*–0,05	Сл.–0,9	0–0,3
F	0,0–1,9	0,0–0,7		
NH_4	0,4–10,5	1,6–10,5	0,4–11	
SiO_2	0,03–0,6	0,02–0,4	0,03–0,6	
B	2,1–4,3	1,8–4,3	0,9–6,5	0,3
K	0,3–10,8	0,9–6,8	0,6–7,6	0,3–8,0
Li	0,0–0,3	0,0–0,05	0,03–0,1	0,01
Rb	0,0–0,3	0,0	0,0–0,03	
Sr	0,0–4,5	0,0–0,8	0,0–2,5	0,3
Ba	0,0–4,7	0,0–2,4	0,0–2,4	0,02
Cd			0,01–0,5	
Pb	0,0	0,0	0,02–0,2	0,004
Zn	0,0–0,3	0,0–0,1	0,2–0,8	0,04
Cu	0,0	0,0–0,1	0,0–0,4	0,01
Mn	0,0–0,01	0,05–0,3	0,2–5,5	0,01
Fe	0,05–0,6			
Cr	0,0–0,7	0,06	0,5	0,002
Bi	0,0–0,2			
Ag	0,0	0,0	0,0	0,00004
Hg	0,0–0,004			0,002

* Сл. – следы.

конденсационные воды содержат широкую гамму органических компонентов, в том числе органических кислот, что повышает их агрессивность по отношению к вмещающим породам месторождения, а также к самим скважинам и различным коммуникациям.

Технические жидкости

Известно, что процесс добычи газа сопровождается закачкой в эксплуатационные скважины технических жидкостей различного состава с различным целевым назначением (хлористый кальций, метанол, диэтиленгликоль, ингибиторы коррозии, буровые растворы, кислоты, ПАВы и пр.). Характерно, что все эти жидкости обнаруживаются в составе вод, выносимых эксплуатационными скважинами вместе с газом в процессе разработки месторождений.

Взаимодействие пластовых и конденсационных вод с техническими растворами часто приводит к изменению их химического состава, увеличению минерализации, появлению дополнительных ионов и пр.

Воды, выносимые эксплуатационными скважинами в процессе разработки месторождения и поступающие на анализ в лабораторию, наиболее часто представлены смесями перечисленных трех типов вод в разных соотношениях.

Сточные воды

Сточные воды предприятий газовой промышленности – это жидкие отходы, образующиеся в процессе производственной деятельности и хозяйственно-бытового функционирования предприятий.

Они представляют собой воду с примесью (иногда довольно значительной по объему) растворенных и нерастворенных (взвешенных) жидких, твердых и газообразных веществ. По условиям образования стоки подразделяются на хозяйственно-бытовые, ливневые (дождевые), производственные, попутные пластовые (подтоварные) воды, строительные рассолы.

Хозяйственно-бытовые сточные воды образуются на всех предприятиях и населенных пунктах в процессе жизнеобеспечения людей. Они характеризуются стабильностью объемов, относительной выдержанностью химического состава и физических свойств. В основе своей они представляют маломинерализованную воду, использующуюся для хозяйственно-питьевого водоснабжения, загрязненную преимущественно органическими веществами.

Ливневые (дождевые) стоки имеют сезонный характер образования, большую неравномерность объемов во времени, в основе своей представляют маломинерализованную воду атмосферного происхождения, загрязненную твердыми взвешенными частицами почв и грунтов, органическими и минеральными веществами, смываемыми с поверхности земли.

Производственные сточные воды образуются на всех предприятиях в процессе технологического цикла их эксплуатации и характеризуются относительной стабильностью объемов во времени, большим разнообразием химического состава, зачастую повышенной и высокой общей минерализацией, высокой загрязненностью нефтепродуктами и химреагентами.

Попутные воды образуются на газодобывающих предприятиях и являются водной частью жидкостной фазы продукции эксплуатационных скважин, поступающей вместе с газом, углеводородным конденсатом и нефтью и отделяющейся от них в процессе сепарации. Попутные пластовые воды представляют собой сложную смесь, в состав которой входят в различных объемных соотношениях конденсационная вода, остаточная порово-капиллярная вода, присутствующая в порах продуктивного пласта-коллектора, фильтрат бурового раствора, технические жидкости, закачиваемые в скважины в процессе их эксплуатации, ремонта и интенсификации притока газа, пластовая подошвенная, контурная и законтурная вода водонапорной системы, подстилающей и оконтуривающей разрабатываемую залежь, изредка "чужая" пластовая вода из выше- или нижележащих по отношению к разрабатываемой залежи водоносных пластов.

Как правило, объем пластовой воды увеличивается с увеличением добычи газа и времени разработки месторождения.

Таким образом, общая минерализация попутных вод увеличивается от малой солености (менее 1 г/дм^3) для периода, когда в их составе преобладает конденсационная вода, до высокой минерализации, когда в их составе присутствует большая доля пластовой воды. Попутные воды содержат в повышенном количестве широкий спектр токсичных природных и привнесенных компонентов.

Строительные рассолы образуются в результате размыва технической водой подземных емкостей в толще каменной соли при строительстве подземных хранилищ для жидких и сжиженных продуктов. География их ограничена районами развития соляных толщ. В качестве технической воды для размыва, как правило, используются прошедшие предварительную под-

готовку хозяйственно-бытовые, ливневые и производственные стоки.

На газодобывающих предприятиях попутные пластовые воды и производственные стоки не поддаются современным методам очистки по причине высокого солесодержания, частично имеющего пластовое, природное происхождение, большого разнообразия минеральных и органических веществ. Особая токсичность свойственна промстокам на месторождениях сероводородсодержащего газа, которые в большом количестве содержат растворенный сероводород, гидросульфид- и сульфид-ионы. Обезвреживание промстоков газодобывающих предприятий на таких месторождениях должно осуществляться путем подземного захоронения.

Газоперерабатывающие заводы характеризуются большим разнообразием химического состава и физических свойств производственных стоков. Наибольшей токсичностью обладают стоки заводов по переработке сероводородсодержащих газов. Вместе с газом и углеводородным конденсатом на заводы поступает определенная часть попутной пластовой воды, не удаленная из продукции на газопромыслах. В результате заводские стоки обладают повышенным солесодержанием и дополнительно загрязнены широким спектром минеральных и органических реагентов, применяемых в технологии переработки газа.

Для получения физико-химической характеристики стоков выполняется их анализ, на основании которого формируется заключение о соответствии сточных вод ОСТ 39-225 и обоснование целесообразности обезвреживания их в поверхностных условиях в экологическом и экономическом аспектах.

Сточные воды характеризуются многообразием химического состава, часто загрязнены нефтепродуктами и химреагентами (диэтиленгликоль, метанол, ингибиторы). Даже при самой совершенной технологии очистки в них остаются токсичные компоненты и поэтому захоронение в глубокопогруженные горизонты является самым распространенным и оптимальным вариантом их обезвреживания. Использование установок биологической очистки стоков от органических компонентов технологически и экономически не оправдано и малоэффективно.

Основными показателями, пригодными для закачки промстоков, являются:

содержание механических примесей не должно превышать 300 мг/дм^3;

содержание нефтепродуктов не должно превышать 150 мг/дм^3;

содержание диэтиленгликоля (ДЭГ) не должно превышать 1 г/дм^3;

содержание метанола не должно превышать 40 г/дм^3;

содержание окисного железа не должно превышать 3 мг/дм^3;

содержание сероводорода не более 15 мг/дм^3;

стоки не должны быть агрессивными; при коррозионной активности стоков более 0,2 мм/год необходимо предусмотреть мероприятия по антикоррозионной защите трубопроводов и оборудования;

содержание растворенного кислорода не должно превышать 0,5 мг/дм^3;

набухаемость глин в стоке не должна быть выше ее значений в пластовой воде;

промстоки должны быть совместимы с пластовой водой и породой по основным осадкообразователям ($CaCO_3$, $CaSO_4$); в результате их образования допускается снижение фильтрационной характеристики пласта на 20 %;

необходимо учитывать роль сульфатвосстанавливающих бактерий, для чего стоки перед закачкой следует проверять на присутствие в них ионов сульфидов (тестовое определение); образование ионов сульфидов из имеющихся в стоках сульфатов в результате сульфатредукции может привести к локальному развитию процессов биокоррозии.

Поверхностные воды

В районах проведения геологоразведочных работ, на территориях массированной добычи газа и ПХГ проблема сохранения окружающей среды заключается в сохранении естественного режима пресных вод – основного источника жизни на территории не только самих промышленных объектов, но и большого ареала примыкающих земель. Загрязнение пресных вод может проявляться в увеличении их минерализации, повышении концентраций компонентов, появлении микроорганизмов и т.д.

Основной причиной загрязнения подземными и техногенными водами является нарушение сплошности осадочного чехла в результате техногенных факторов – некачественного цементажа, разрушения цементного камня, возможной деформации скважин в условиях интенсивного отбора пластовых флюидов в больших объемах и, наконец, просто нарушений технологической дисциплины. Поэтому для прогноза экологического состояния территории важное значение имеет изуче-

ние микрокомпонентного состава пластовых флюидов, в том числе ртути, радионуклидов, тяжелых металлов. Пластовые воды могут явиться опасным источником загрязнения окружающей среды, так как эти элементы выносятся на поверхность в процессе бурения и эксплуатации скважин и могут попадать в поверхностные и питьевые горизонты.

Питьевые воды

Питьевые воды не являются объектом исследования производственных лабораторий ОАО "Газпром". Считаем необходимым привести здесь таблицу основных нормативных показателей качества питьевой воды – ПДК (табл. 2.4).

В настоящее время документы различного уровня регламентируют 1500 загрязнителей. Это малая часть от всего потенциального количества загрязняющих компонентов, характерных для производственной и хозяйственной деятельности ОАО "Газпром".

Таблица 2.4

Значения предельно допустимых концентраций (ПДК) материалов и химреагентов в воде водных объектов рыбохозяйственного, хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения[1]

Вещество	Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)	Значения ПДК или ОБУВ, мг/л		Класс опасности
		Водные объекты рыбохозяйственного назначения	Водные объекты хозпитьевого и культурно-бытового назначения	
Акрилонитрил C_3H_3N	Токс.	0,010	–	3
Акриламид	Токс.	0,350	–	2
	С.-т.	–	0,01	2
Алюминий (Al^{3+})	Токс.	0,040	–	2
	С.-т.	–	0,50	2
Акриловая кислота CH_2=$CHCO_2H$	Токс.	0,0025	–	2
Ацетон	Токс.	0,050	–	3
	Сан.	–	2,20	3
Барий (Ba^{2+})	Токс.	1,300	–	2
	С.-т.	–	0,10	2
Бария сульфат	Токс.	2,000	–	2
Бензол	Токс.	0,500	–	2
Бензин	Орг. запах	–	0,10	3
Бериллий	Токс.	0,0003	–	1
	С.-т.	–	0,0002	1

Продолжение табл. 2.4

Вещество	Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)	Значения ПДК или ОБУВ, мг/л		Класс опасности
		Водные объекты рыбохозяйственного назначения	Водные объекты хозпитьевого и культурно-бытового назначения	
Буровой раствор[2], отработанный на Бованенковском месторождении (состав: ДКС – экстендер – 0,004 %, КМЦ – 0,3 %, НТФ – 0,02 %, тринатрийфосфат – 0,15 %, триполифосфат натрия – 0,01 %)	Токс.	1,250	–	4
Буровой раствор № 1 полимерный (состав: бентоглинопорошок – 4,0 %, акриловый полимер (ГПАА) – 0,3 %, хлорное железо – 0,013 %, карбоксилметилцеллюлоза (КМЦ-700) – 0,12 %, хлорид калия – 0,5 %, вода пресная). Для месторождений ПО "Ухтанефтегазгеология"	Токс.	50,000	–	4
Буровой раствор № 2 полимерный (состав: бентоглинопорошок – 6,0 %, акриловый полимер (ГПАА) – 0,4 %, гипан сухой – 0,2 %, смазка графитовая – 0,4 %, гипс – 0,2 %, вода пресная). Для месторождений ПО "Ухтанефтегазгеология"	С.-т.	100,000	–	4
Буровой раствор № 3 – гель гуматный (состав: углещелочной реагент – 4,0 %, хлорид кальция – 0,8 %, карбоксилметилцеллюлоза (КМЦ-700) – 0,1 %, графит – 0,4 %, бентоглинопорошок – 5,0 %, вода пресная). Для месторождений ПО "Ухтанефтегазгеология"	Токс.	50,000	–	4

Продолжение табл. 2.4

Вещество	Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)	Значения ПДК или ОБУВ, мг/л		Класс опасности
		Водные объекты рыбохозяйственного назначения	Водные объекты хозпитьевого и культурно-бытового назначения	
Буровой раствор ТУ 6-01-166-84 (основные компоненты: гидролизованный полиакрилонитрил, гидролизованный полиакриламид, эмультал)	С.-т.	5,000	–	3
ВНХ-Л-20 (диморфолинфенилметан – ингибитор коррозии)	Токс.	0,160	–	4
Гидрохинон	Токс.	0,001	–	4
	Орг.	–	0,20	
ГКЖ-11 (раствор мононатриевой соли метилсилантриола)	С.-т.	1,000	–	
	Орг. запах	–	2,00	3
Гуминовые кислоты для воды водоемов умеренной и высокой жесткости:				
растворимые легкие фракции	С.-т.	2,000	–	–
общее содержание, включая тяжелые фракции	С.-т.	3,700	–	–
Диспергент ДН-75 (эмульгатор пленочной нефти; оксифос – 20 % и дипрексамин 157–80 %)	Токс.	0,150	–	3
	Орг. пена	–	0,10	4
ДК-дрилл (сополимер акриламида и 75 % натриевой соли акриловой кислоты)	Токс.	0,0001	–	–
Диоксин ОДУ	С.-т.	–	0,000035	1
Железо общее (включая хлорное)	Токс.	0,100	–	–
	Орг. цвет	–	0,30	3
Ингибиторы коррозии:				
ИКБ-4АФ	Сан.	0,300	–	–
ИКБ-2-2	Токс.	0,005	–	–
ИКБ-4 с ОП-7	Токс.	0,020	–	3
ИКБ-6-2	Токс.	0,0001	–	–
ИКБ-8	С.-т.	0,010	–	3
ИКН-4	Токс.	0,050	–	3
Кадмий (Cd^{2+})	Токс.	0,005	–	2
	С.-т.	–	0,001	2
Калий (K^{+})	С.-т.	50,000	–	–

Продолжение табл. 2.4

Вещество	Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)	Значения ПДК или ОБУВ, мг/л: Водные объекты рыбохозяйственного назначения	Водные объекты хозпитьевого и культурно-бытового назначения	Класс опасности
Калий (K^{+}) для ультрапресных вод с минерализацией до 100 мг/л	Токс.	10,000	–	–
Кальций (Ca^{2+})	С.-т.	180,00	–	4
Кальция фосфат (по PO_4)	Сан.	3,500	–	4
Канифоль солевая	Токс.	0,010	–	4
Карбамидная смола КС-35, ТУ-6-05-011-18–77	Токс.	5,000	–	4
Карбамидная смола (мочевиноформальдегидная) ОДУ	Орг. привкус	–	1,50	4
Карбоксилметилцеллюлоза КМЦ-500	Токс.	12,0	–	–
	Сан.	–	5,00	3
Кобальт (Co^{2+})	Токс.	0,010	–	2
	С.-т.	–	0,10	2
КССБ (компонент бурового раствора)	Токс.	–	12 при 10–13 %	4
Лакрис-20, марка А	Токс.	0,050	–	4
	Орг. пена	–	2,00	4
Лакрис-20, марка Б	Токс.	0,010	–	4
	Орг. пена	–	2,00	4
Латекс БС-85М	Токс.	0,050	–	3
Латекс ЛМФ	Орг. пена	–	6,00	4
Латекс СКН-40 бутан-нитрильный	Токс.	0,100	–	4
Магний (Mg^{2+})	С.-т.	40,000	–	–
Марганец двухвалентный (ион)	Токс.	0,010	–	4
	Орг. цвет	–	0,10	3
Масло легкое (талловое), ТУ 81-05-100–70	Токс.	0,100	–	4
Масло соляровое	Токс.	0,010	–	3
Медь (Cu^{2+})	Токс.	0,001	–	3
	Орг. привкус	–	1,00	3
Метанол	С.-т.	0,100	–	4
Метас (сополимер метакриловой кислоты и метакриламида)	С.-т.	–	5,00	2
Мочевиноформальдегидная смола КА-11, ТУ 6-05-1375–75	Токс.	0,100	–	4
Мочевиноформальдегидная смола МФ-17	Токс.	1,500	–	4
Натрий (Na^{+})	С.-т.	120,00	–	2
	С.-т.	–	200,00	2

Продолжение табл. 2.4

Вещество	Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)	Значения ПДК или ОБУВ, мг/л		Класс опасности
		Водные объекты рыбохозяйственного назначения	Водные объекты хозпитьевого и культурно-бытового назначения	
Натрий стеарат	Токс.	0,200	–	2
Натрий фосфорнокислый трехзамещенный (по PO_4)	Общ.	–	3,50	4
Нефть и нефтепродукты в растворенном и эмульгированном состоянии	Рыбхоз	0,050	–	3
	Токс.	–	0,05	3
Нефть прочая	Орг.пл.	–	0,30	4
Нитрат-ион (NO_3^-)	С.-т.	40 (при 9,1 мг/л N)	–	3
	С.-т.		45,00	3
Нитрат-ион (NO_4^-)	Токс.	0,08 (при 0,02 мг/л N)	–	3
	С.-т.		3,3	2
Нитрометилфосфоновая кислота (НТФ)	С.-т.	0,050	–	3
Окзил	Токс.	6,000	–	4
ОП-7	Токс.	0,300	–	4
	Орг. пена	–	0,10	4
ОП-10 (СПАВ)	Токс.	0,500	–	4
	Орг. пена	–	0,10	4
Полиакриламид АК-618	Токс.	0,040	–	4
Полиакриламид (ГПАА), ТУ 6-01-1049–81	Токс.	0,800	–	–
	С.-т.	–	2,00	2
Резорцин	Токс.	0,004	–	3
	Сан.	–	0,10	4
Ртуть (Hg^{2+})	Токс.	Отсутствие	–	1
	С.-т.	–	0,0005	1
Сайдрил	Токс.	0,001	–	–
Сайпан	Токс.	0,001	–	–
Свинец (Pb^{2+})	Токс.	0,100	–	2
	С.-т.	–	0,03	2
Сера элементарная	Токс.	10,000	–	4
Сероуглерод	Токс.	1,000	–	4
	Орг. запах	–	1,00	4
СПНХ-7214Р	Токс.	0,010	–	3
СПНХ-7215М	Токс.	0,010	–	3
Силикат калия	Токс.	2,000	–	2
Силикат калия, силикат натрия (по SiO_3)	Токс.	2,000	–	2
	С.-т.	–	30,0	2
Сополимер М-14ВВ, ТУ 6-01-1040–76	Токс.	0,050	–	4
	С.-т.	–	10,0	2
Сополимер метакрилата с бутилакрилатом и метакриловой кислотой, ТУ-ОП6-01-8-70–83	Сан.	2,000	–	4

Продолжение табл. 2.4

Вещество	Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)	Значения ПДК или ОБУВ, мг/л		Класс опасности
		Водные объекты рыбохозяйственного назначения	Водные объекты хозпитьевого и культурно-бытового назначения	
Сульфат-ион	Токс.	3,5 г/л при 12–18 %	–	4
Сульфаты (анион)	С.-т.	100,00	–	4
Сульфаты (по SO_4)	Орг. привкус	–	500,00	4
Сульфатное мыло, ТУ 81-05-118–71	Токс.	0,100	–	4
Сульфат-ион (SO_3^{2-})	Токс.	1,900	–	3
Сульфанол НП-1	Токс.	0,200	–	3
	Орг.пена	–	0,50	3
Сульфанол НП-3	Токс.	0,100	–	3
	Орг.пена	–	0,50	3
Сульфанол хлорный	Токс.	0,100	–	–
Сульфид (S^{2-})	Токс.	Отсутствие	–	3
	Сан.	–	Отсутствие	3
Толуол	Орг.запах	0,500	0,50	4
Торфяная крошка	С.-т.	57 (в пересчете на сухое вещество)	–	–
Т-66, ВТУ № 02-68, флокулянт	С.-т.	–	0,20	2
Т-80, ТУ 38-103429–80	С.-т.	–	0,20	2
Фенолы	Рыбхоз.	0,001	–	4
	Орг. запах	–	0,001	4
Фосфор элементарный	Токс.	Отсутствие	–	1
	С.-т.	–	0,0001	1
Хлор свободный Cl_2 (хлор активный)	Токс.	Отсутствие	–	3
	С.-т.	–	Отсутствие	3
Хлор-ион	Токс.	11,9 г/л при 12–18 %	–	4
Хлориды (по Cl)	Орг. привкус	–	350,0	4
Хром (по Cr^{+6})	С.-т.	0,020	0,05	3
Хром (по Cr^{+3})	Сан.	0,500	0,50	3
Хромово-калиевые квасцы	Токс.	0,010	–	3
Цинк (Zn^{2+})	Токс.	0,010	–	3
	Сан.	–	1,00	3
Декстрин (смесь полисахаридов)	Орг.	1,000	350,0	3
Метилметакрилат	Токс.	0,001	–	2
Na-карбоксилметилцеллюлоза	С.-т.	20,000	–	3
Полиэтиленоксид	Токс.	10,000	–	3
Превоцел NG-12	С.-т.	0,500	–	4
Превоцел NCE 10/16 (ингибитор)	Токс.	0,050	–	4

Продолжение табл. 2.4

Вещество	Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)	Значения ПДК или ОБУВ, мг/л		Класс опасности
		Водные объекты рыбохозяйственного назначения	Водные объекты хозпитьевого и культурно-бытового назначения	
Сополимер марки "Метакрил-90"	Токс.	0,100	–	2
Сополимер-1 (алкилированный сополимер диэтиламиноэтилметакрилата и метакриламида)	Токс.	0,050	–	3
Триэтаноламин, трис-β-гидроксилэтиламин)	Токс.	0,100	–	4

[1] Инструкция по охране окружающей среды при строительстве скважин на суше на месторождениях углеводородов поликомпонентного состава, в том числе сероводородсодержащих, РД 51-1-96, Российское акционерное общество "Газпром", М., 1998.

[2] В случае использования данных буровых растворов на скважинах других месторождений должны быть проведены дополнительные исследования с учетом присутствия в выбуренных породах веществ, свойственных этому месторождению.

Примечания.

1. Лимитирующий признак вредности, по которому установлена ПДК (графа 3): "Токс." – токсикологический; "С.-т." – санитарно-токсикологический; "Сан." – санитарный; "Рыбхоз" – рыбохозяйственный; "Орг." – органолептический с расшифровкой характера изменения органолептических свойств воды.

2. Основанием для составления таблицы послужили издания:

Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. – М.: Минздрав СССР. – 1988.

Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. – М.: Минрыбхоз СССР. – 1990.

Инструкция по охране окружающей среды при строительстве скважин на нефть и газ на суше. РД 39-133-94. – М.: Минтопэнерго РФ (НПО "Буровая техника"). – 1994.

Величины ПДК "разработаны" для условного химического загрязнителя, в то время как в реальных объектах экологического контроля эти соединения находятся в связанном или переходном состоянии, принимают участие в процессах жизнедеятельности.

К сожалению, во всех документах, устанавливающих ПДК, отсутствуют необходимые нормы погрешности при определении соответствующих показателей, а также не существует

никакой привязки к номенклатуре выпускаемых приборов и возможностям приборного обеспечения в определении нормируемого значения ПДК.

Расчетную величину общей токсичности A (ед. ПДК/дм^3) определяют как сумму значений токсичности каждого компонента по формуле

$$A = C_1/ПДК_1 + C_2/ПДК_2 + \dots + C_i/ПДК_i,$$

где C_i – массовая концентрация компонента, мг/дм^3; $ПДК_i$ – предельно допустимая концентрация компонента в воде, мг/дм^3.

Следует иметь в виду, что формула не отражает синергизма при взаимодействии разных токсикантов. Так, металлоорганические соединения ряда тяжелых металлов на порядок токсичнее их свободных ионов, и расчет токсичности по указанной формуле дает заведомо более низкую токсичность, чем реальная.

2.3. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОГРАММ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗА СОСТАВОМ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА ОБЪЕКТАХ ОАО "ГАЗПРОМ"

В техногенной газовой гидрогеохимии остро стоит проблема моделирования состава подземных вод, которые учитывают геохимические взаимодействия, происходящие при движении подземных вод (обводнении месторождения) на поверхность земли. Существующие методы базируются на использовании законов термодинамики и физикохимии. Основой достоверного прогноза содержания компонентного состава подземных вод является проведение расчета прогнозного состава, который должен быть адекватным реальным природным процессам, происходящих при разработке газовой залежи.

Хорошо разработанный аппарат термодинамических расчетов, в основе которого лежат постулаты Гиббса позволяет дать формализованное описание всех конкурирующих процессов, которые протекают в подземных водах, в том числе по мере их поступления из недр на поверхность Земли. Такая программа разработана на кафедре геохимии геологического факультета МГУ (Ю.В. Шваров). По своей методической сущности она основана на константах равновесия химических реакций.

Термодинамическая задача, позволяющая моделировать состав подземных вод газовых месторождений на основе лабора-

торных анализов подземных вод и газов с учетом изменения термобарических условий при разработке месторождения, реализована для газовых месторождений севера Тюменской области (Уренгойское, Медвежье, Ямбургское) и Астраханского газоконденсатного месторождения (АГКМ) совместно с А.Ю. Бычковым (1998–1999 гг.) (рис. 2.1). В расчетах, помимо состава подземной воды, учитывались такие минералы, как кальцит, ангидрит, газы H_2S и CO_2, значения pH и Eh, температура и давление в залежи и т.д.

Из современной гидрогеохимии подземных вод (С.Р. Крайнов, 1992 г.) следует, что для расчета реального состава под-

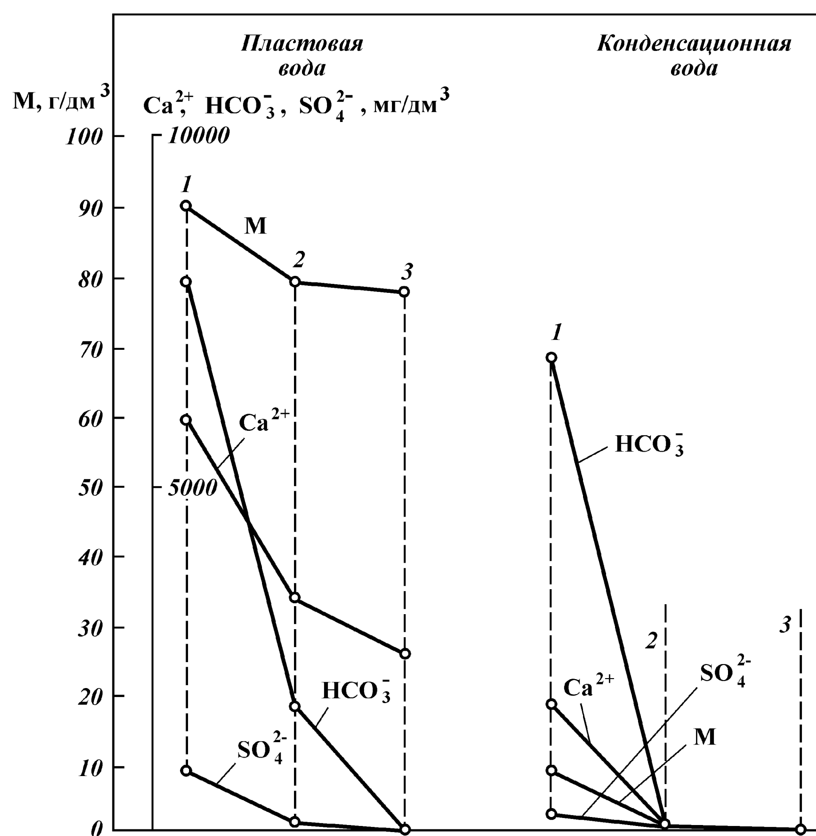


Рис. 2.1. Диаграмма изменения состава жидкостей в пластовых (*1*), поверхностных (*2*) и условиях полного разгазирования (*3*) на АГКМ (*М* – минерализация)

земных вод в залежи необходимо учитывать следующие положения:

1. Изменение термобарических условий при разработке месторождений, приводят к нарушению естественных физико-химических равновесий в системе "газ – подземная вода – порода", вследствие чего наблюдаются изменения геохимической среды, в первую очередь, кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных состояний подземных вод, что приводит к соответственным изменениям концентраций химических элементов.

2. Все вещества по отношению к изменению термобарических условий подразделяются на консервативные и неконсервативные. Первые практически не реагируют на изменение термобарических условий и сохраняются в первоначальной концентрации. К таким веществам относятся хлор, бром, йод, калий, натрий, литий, рубидий, аммоний, нитраты и др. Неконсервативные вещества активно участвуют в гомогенных и гетерогенных взаимодействиях (кальций, магний, барий, стронций, бикарбонаты, карбонаты, сульфаты, тяжелые металлы и др.), происходящих при изменении условий нахождения вод.

3. Формы существования химических элементов в природных водах весьма многообразны.

Растворенные вещества можно разделить на простые недиссоциированные формы и сложные комплексные соединения. К простым относятся такие формы, составляющие которых не могут существовать в растворе отдельно. Среди простых форм выделяют положительно заряженные катионы (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} и др.), отрицательно заряженные анионы (Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^-, HCO_3^{2-} и др.) и нейтральные недиссоциирующие молекулы (CH_4, CO_2, NH_3, O_2 и пр.).

Комплексные соединения – это формы, образованные ассоциацией нескольких простых форм, каждая из которых способна существовать независимо. Чем выше минерализация пробы, тем большее значение имеет в этих водах процесс комплексообразования. Причем система комплексообразования неустойчива и ионы могут переходить из простых соединений в сложные и обратно.

О содержании элементов в подземных водах нельзя судить, игнорируя существование многочисленных комплексных соединений этих элементов. Это приводит к значительным химико-аналитическим неточностям, так как многие методы анализа, в том числе основные методы "мокрой" химии (титриметрия, колориметрия, ионометрия), разработаны только на опреде-

Таблица 2.5

УРЕНГОЙСКОЕ ГКМ

Ионный состав жидкостей, отобранных из эксплуатационных скважин (сеноманского комплекса)

Номер скважины	pH	Ионный состав, мг/дм³/мг-экв/дм³								$CaCO_3$, мг/1 дм³*
		$Na^{+}+K^{+}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	HCO_3^{-}	CO_3^{2-}	∑ солей	
Пластовые воды										
201	7,7	7590/250	177/9	59/5	9242/261	49/1	122/2	н.о.	15399/527	53
	6,4	5753/250	198/10	48/4	9243/261	23/0,5	170/3	н.о.	15435/528	
202	8,6	6893/300	196/10	72/6	11092/313	15/0,3	92/2	22/1	18382/631	36
	6,3	6917/301	210/11	72/6	11,92/312	8/0,2	250/4	н.о.	18549,634	
407	7,9	6189/269	136/7	68/6	9869/278	Не опр.	190/3	н.о.	16452/563	1156
	6,5	6189/269	368/18	68/6	9243/261	Не опр.	1973/32	н.о.	17841/586	
Конденсационные воды										
410	7,0	57/2	6/0,3	0,7/0,1	30/1	8/0,2	112/2	н.о.	214/6	876
	6,4	60/3	181/9	0,7/0,1	30/1	8/0,2	653/11	н.о.	933/23	
Смесь пластовой воды с хлористым кальцием										
131	5,0	6390/278	1563/78	94/4	12567/355	Не опр.	329/5	н.о.	20898/720	274
	6,1	6389/278	1618/81	49/4	12567/355	Не опр.	494/8	н.о.	21117/725	

* Количество $CaCO_3$, мг, выпадающее в пласте из 1 дм³ раствора.

Примечание. Первая строка – лабораторные определения, вторая – пластовые условия.

ленные, обычно простые (ионные) формы и, следовательно, часть элементов, связанная в комплексы, остается необнаруженной. При изменении условий нахождения пробы, например, при подъеме на поверхность Земли и разгазировании, изменении величин pH и Eh происходит переход комплексных форм из одного состояния в другое, вследствие чего возможны ошибки при интерпретации анализов. Например, практика показала, что определение концентрации таких "популярных" компонентов, как кальций (магний), выполненные методами классического титрования (определяется ионная форма), и спектроскопии (определяется сумма ионных и комплексных форм) показывают значительное расхождение в результатах, причем оно тем больше, чем выше минерализации определяемых компонентов.

Таблицы 2.5, 2.6 содержат составы пластовых вод месторождений, полученные на основании лабораторных анализов и приведенные к пластовым условиям для Уренгойского и Астраханского газоконденсатных месторождений. Чем выше минерализация исследуемых пластовых вод, тем больше разница между содержанием элементов в пластовых и поверхностных условиях. Нарушение равновесного состояния залежи с окружающей средой при разработке, и подъеме проб на поверхность Земли приводит к разгазированию воды и, как следствие, выпадению из раствора определенных компонентов соста-

Таблица 2.6

АСТРАХАНСКОЕ ГКМ

Ионный состав пластовых вод, выносимых эксплуатационными скважинами в пластовых и поверхностных условиях, мг/дм^3

Компонент	Номер скважины							
	76		97		103		253	
	пласт.	поверх.	пласт.	поверх.	пласт.	поверх.	пласт.	поверх.
Na^+	27644	27529	56862	56769	27379	27381	22864	22801
Ca^{2+}	5300	1729	4473	1179	5768	3438	4120	786
Mg^{2+}	410	408	358	358	418	418	179	179
Cl^-	46150	44755	89513	89513	48199	48199	36922	36922
SO_4^{2-}	1500	124	1753	440	994	259	1350	66
HCO_3^-	10200	3294	9982	1373	8078	1922	8839	151
CO_3^{2-}	0	0	0	0	0	0	0	0
Минерализация	91204	77839	162941	149632	90836	81617	74274	61904
pH	4,6	6,5	4,7	7,1	4,6	6,2	7,4	7,8

ва. На практике это приводит к развитию процессов солеотложения в пласте, скважинах и коммуникациях.

Приводим также табл. 2.7 компонентов, содержащихся в разных формах (ионных и комплексных) в условиях пласта. Еще нагляднее это видно на рис. 2.2 для АГКМ, на котором изображены основные комплексы компонентного состава пластовых вод для поверхностных и пластовых условий.

Таблица 2.7

АСТРАХАНСКОЕ ГКМ

Расчет фактического содержания различных форм компонентов в пластовой воде, скв. 97, моль/дм^3

Номер п/п	Компонент	Пластовые условия	Поверхностные условия
1	H_2O	$8{,}777168\times10^{-1}$	$9{,}169403\times10^{-1}$
2	H^+	$2{,}516165\times10^{-5}$	$9{,}293577\times10^{-8}$
3	OH^-	$9{,}323189\times10^{-8}$	$1{,}956442\times10^{-7}$
4	CO_3^-	$9{,}607866\times10^{-7}$	$8{,}641510\times10^{-6}$
5	HCO_3^{2-}	$1{,}990547\times10^{-2}$	$2{,}832069\times10^{-3}$
6	H_2CO_3	$3{,}289868\times10^{-1}$	$2{,}637371\times10^{-4}$
7	O_2	$2{,}563106\times10^{-56}$	$6{,}230809\times10^{-55}$
8	H_2	$2{,}022187\times10^{-8}$	$7{,}253610\times10^{-20}$
9	H_2S	$2{,}179232\times10^{2}$	$9{,}224321\times10^{-42}$
10	HS^-	$1{,}044794\times10^{-1}$	$2{,}344644\times10^{-41}$
11	S_2^{2-}	$2{,}940981\times10^{-5}$	$2{,}729589\times10^{-75}$
12	$S_2O_3^{2-}$	$2{,}080497\times10^{-4}$	$1{,}150782\times10^{-46}$
13	SO_2	$1{,}694648\times10^{-11}$	$3{,}003613\times10^{-29}$
14	SO_3^{2-}	$2{,}210575\times10^{-11}$	$4{,}458142\times10^{-23}$
15	HSO_3^-	$3{,}618117\times10^{-9}$	$1{,}099701\times10^{-23}$
16	SO_4^{2-}	$6{,}840756\times10^{-3}$	$1{,}943703\times10^{-3}$
17	HSO_4^-	$1{,}406421\times10^{-5}$	$2{,}099985\times10^{-9}$
18	Cl^-	$2{,}481976\times10^{+00}$	$2{,}518464\times10^{+00}$
19	HCl	$1{,}710607\times10^{-5}$	$1{,}118787\times10^{-8}$
20	Na^+	$2{,}399865\times10^{+00}$	$2{,}460026\times10^{+00}$
21	$NaOH$	$1{,}254796\times10^{-7}$	$1{,}001517\times10^{-7}$
22	$NaCO_3^-$	$5{,}825190\times10^{-6}$	$2{,}017091\times10^{-5}$
23	$NaHCO_3$	$2{,}190056\times10^{-2}$	$1{,}569242\times10^{-3}$
24	$NaSO_4^-$	$1{,}170209\times10^{-2}$	$2{,}368123\times10^{-3}$
25	$NaCl$	$5{,}121576\times10^{-2}$	$5{,}381924\times10^{-3}$
26	Mg^{2+}	$1{,}153633\times10^{-2}$	$1{,}434427\times10^{-2}$
27	$MgOH^+$	$7{,}711270\times10^{-8}$	$1{,}133065\times10^{-7}$
28	$MgCO_3$	$5{,}245610\times10^{-7}$	$3{,}485712\times10^{-6}$
29	$MgHCO_3^+$	$1{,}041309\times10^{-3}$	$1{,}262693\times10^{-4}$
30	$MgSO_4$	$7{,}968309\times10^{-4}$	$1{,}502958\times10^{-4}$

Продолжение табл. 2.7

Номер п/п	Компонент	Пластовые условия	Поверхностные условия
31	$MgCl^{+}$	1,437063×10^{-3}	1,082746×10^{-4}
32	$MgCl_2$	1,919600×10^{-11}	3,117192×10^{-16}
33	MgOHCl	2,573725×10^{-15}	3,392159×10^{-19}
34	Ca^{2+}	9,808768×10^{-2}	1,822845×10^{-2}
35	$CaOH^{+}$	8,315724×10^{-8}	8,555250×10^{-9}
36	$CaCO_3$	1,383268×10^{-5}	5,336642×10^{-6}
37	$CaHCO_3^{+}$	7,890311×10^{-3}	1,600569×10^{-4}
38	$CaSO_4$	3,366511×10^{-3}	1,221624×10^{-4}
39	$CaCl^{+}$	2,734929×10^{-3}	2,304117×10^{-5}
40	$CaCl_2$	1,016652×10^{-4}	3,521728×10^{-8}

Наблюдаемые изменения состава подземных вод в пластовых и поверхностных условиях, разная степень разгазирования проб, поступающих на анализ в лабораторию, а также переход имеющихся ионов в комплексы и обратно – все это источники видимых расхождений в составе проб воды при проведении лабораторных определений. Поэтому практически невозможно при анализе проб воды из эксплуатационных скважин получить абсолютно идентичные результаты состава подземных вод, отобранных из единого водоносного комплекса.



Рис. 2.2. Содержание различных компонентных форм основного химического состава вод в поверхностных и пластовых условиях на АГКМ

Таким образом, разработка и применение программ математического моделирования в отношении подземных вод газовых месторождений, поступающих в лабораторию из эксплуатационных скважин, дает ценную информацию об истинном составе этих вод в недрах земли, а также о вторичных процессах, влияющих на изменение ФЕС пород-коллекторов в процессе разработки месторождения.

2.4. РАЗВИТИЕ ПРОЦЕССОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Процессы солеотложения, происходящие в эксплуатационных скважинах, промысловом оборудовании и коммуникациях сильно осложняют и удорожают добычу пластового флюида. Выпавшие осадки, осаждаясь на стенках, уменьшают сечение труб (рис. 2.3), увеличивая потери давления и снижая производительность оборудования, нарушают температурный режим процессов, делают невозможным прохождение в скважину приборов и инструментов. Наиболее интенсивное выпадение солей отмечается в период падающей добычи, когда в продукции скважин увеличивается объем выносимой пластовой воды. Необходимо отметить, что проблема солеотложения в промысловом оборудовании является общей для всех месторождений, вступивших в заключительную стадию эксплуатации.

Развитие процессов солеотложения с обязательным участием вод разного состава и генезиса, независимо от их минерализации, наблюдается также в наземном оборудовании промыслов, в оборудовании заводов по подготовке газа, а также в газопроводах, причем удаление от месторождения не имеет существенного значения.

Проблема солеотложения является актуальной также при

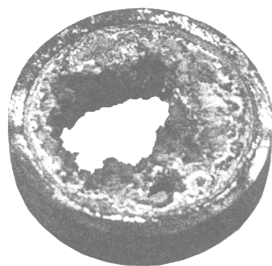


Рис. 2.3. Фрагмент отложения солей в насосно-компрессорных трубах

проведении работ по закачке промстоков в пласт и, в частности, при подготовке промстоков для закачки.

К первоочередным задачам при контроле за солеотложением относятся:

выявление типов основных солей и новообразований, формирующих осадки;

выявление основных причин солеобразования и солеотложения;

прогнозирование процессов солеотложения;

разработка методического подхода к проведению испытаний на совместимость подземных вод с различными жидкостями, в том числе техническими и промстоками;

составление, унификация, апробация методик анализа состава новообразований (в том числе неорганических солей), отлагающихся на промыслах.

Обзор методов борьбы с отложениями солей на газовых промыслах подробно дан в работе В.В. Ремизова (1999 г.). В мировой практике считается общепринятой целесообразность прогноза и предотвращения образования солей, чем борьба с солеотложением, когда оно уже произошло.

Состав новообразований, отлагающихся по пути следования газа с участием подземной воды, показан на рис. 2.4, 2.5 на примере отложений, выпавших в магистральном газопроводе (отобрано В.М. Кирьяшкиным, ВНИИгаз, 1998 г.).

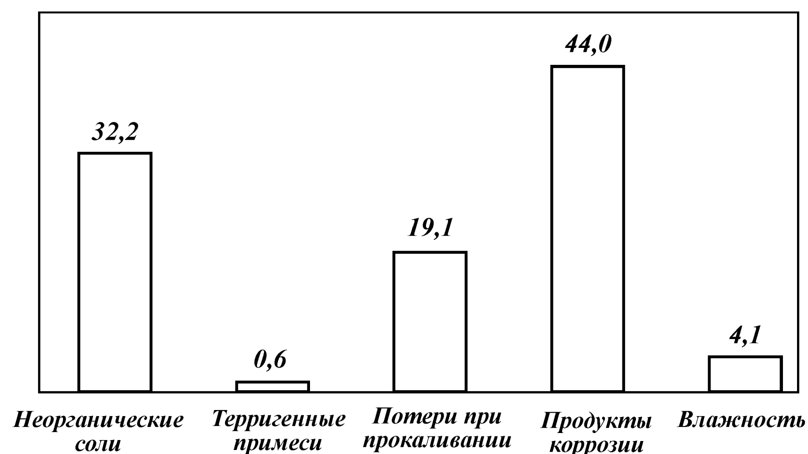


Рис. 2.4. Диаграмма состава отложений, выпавших в магистральном газопроводе в районе Вуктыльского месторождения, %

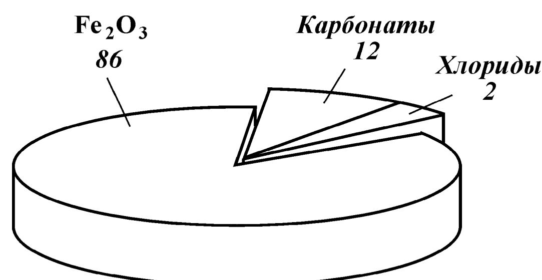


Рис. 2.5. Диаграмма состава солей, отложившихся в магистральном газопроводе в районе Вуктыльского месторождения, %

К ним относятся:

неорганические соли (малорастворимые карбонаты и сульфаты кальция, карбонаты, сульфаты, хлориды натрия, калия и магния);

продукты коррозии (окислы и гидрооксиды, сульфаты, сульфиты, карбонаты железа и алюминия, сульфиды железа);

терригенные частицы (глины, песок и прочие силикатные образования);

органические продукты (парафины и другие, иногда сера) – условное название "потери при прокаливании".

Основными поставщиками материала для хемогенных новообразований является природная вода, которая содержит все или несколько нерастворимых (малорастворимых) веществ, в определенных условиях выпадающих в осадок. Причем твердые малорастворимые неорганические соли начинают выпадать из воды уже в пласте. Закачивание в пласт или скважину технических растворов усугубляет этот процесс. На поверхности Земли осадок продолжает выделяться вследствие дальнейшего изменения температуры, применения новых агентов, провоцирующих солеотложение и т.д. Поэтому в пределах одного месторождения состав и количество малорастворимых солей будет варьировать в разных масштабах. То же можно сказать о выпадающих продуктах коррозии и пр.

Терригенные частицы переходят в воду из пласта при изменении термодинамического равновесия или механического разбуривания. Кремнезем может существовать во взвешенной, либо в растворенной форме (SiO_2). Соединения кремния придают осадку значительную механическую и химическую стойкость.

Исследование органических веществ из солеотложений показало, что они, в основном, содержат ароматические непре-

дельные углеводороды, сернистые асфальтены, парафины и смолы. Эти отложения придают осадку характерный коричневый цвет. Суммарное количество их определяют путем сжигания, поэтому они условно отнесены к "потерям при прокаливании".

Хорошо известно, что осаждение из раствора определенного компонента провоцирует выделение других. Например, отложение органических компонентов способствует интенсификации процесса накопления неорганических солей путем адсорбции и укрупнения частиц на своей поверхности, а также способствуя прилипанию этих частиц к поверхности труб. Карбонатные и сульфатные соли, а также твердые терригенные частицы, выносясь в составе газожидкостного потока из скважины, царапают стенки скважины, чем усиливают процессы коррозии и, следовательно, увеличивают содержание солей металлов в пробах.

Выпадение любого вещества в осадок (В.Е. Кащавцев, Ю.П. Гаттенбергер и др.) происходит в том случае, если концентрация этого вещества или иона в растворе превышает равновесную концентрацию.

Чем выше степень пересыщения, тем скорее произойдет выделение солей. Солеотложение из перенасыщенных растворов может быть спровоцировано изменением давления, температуры, высокой турбулентностью пробы и присутствием в растворе твердых частиц-центров кристаллизации. Однако трудно предугадать, когда будет выпадать осадок, и какую форму он примет: в виде прочного сцепления или в виде взвешенных твердых частиц. Это зависит от скорости и условий его выпадения.

Изменение давления и температуры вследствие разработки месторождений, а также при движении подземной воды от пласта к скважинам и далее к наземному устьевому оборудованию неизбежно приведет к тому, что подступающие воды будут перенасыщены солеобразующими компонентами. В результате наблюдается выпадение малорастворимых солей щелочноземельных металлов, о чем можно судить по наличию их дефицита в составе воды, полученной из эксплуатационных скважин.

Практика показала, что в составе новообразований всегда, в разной степени, присутствуют продукты коррозии, такие как окислы железа, марганца, сульфиды, карбонаты и другие соединения металлов (основным солеобразующим катионом здесь является ион железа).

Причиной образования этих отложений, а также усиления коррозионной агрессивности среды является увеличение объе-

мов выносимой воды и присутствие в ней коррозионно-агрессивных соединений, в первую очередь, растворенных агрессивных газов: двуокиси углерода, сероводорода, кислорода, образующих нерастворенные соли карбоната железа и сернистого железа, а также разнообразные окислы железа.

В настоящее время для интенсификации добычи газа применяются химические реагенты широкого спектра действия, которые, взаимодействуя с подземными водами, вызывают, с одной стороны, изменение в составе воды, отобранной из эксплуатационных скважин, с другой, способствуют развитию процессов солеотложения, что может приводить к кольматации призабойной зоны пласта, выходу из строя наземного оборудования и другим нежелательным последствиям. Применение химических веществ в системе добычи, транспорта и переработки нефти и газа при неправильном подборе без учета их совместимости с водами месторождений, может вызвать дополнительные технологические осложнения и привести к непредвиденным затратам, связанным с устранением негативных последствий их применения.

Для того, чтобы защитить технологическое оборудование, аппараты и трубопроводы от коррозии, получить высококачественный газ в систему добавляют химические реагенты, к которым относятся:

ингибиторы коррозии;

ингибиторы солеотложений;

акцепторы кислорода, диоксида углерода, водорода и сероводорода;

присадки, предотвращающие пенообразование, эмульсеобразование;

биоциды, средства осушки, молекулярные сита;

ингибиторы гидратообразования, а также растворители и другие химические реагенты специального назначения (раствор хлористого кальция, метанол, мицелярно-дисперсная жидкость, растворы ПАВ, диэтиленгликоль и т.д.).

Выбор химических реагентов должен быть обоснован, исходя из знаний тех условий, для которых они предназначены, их химической природы и особенностей применения. Они должны быть совместимы с подземными водами и техногенными средами, с которыми им надлежит вступать во взаимодействие.

Из сказанного следует, что при проектировании и разработке месторождений необходимо рассматривать оптимальные варианты, снижающие солеотложение за счет правильного выбора химических реагентов, применяемых в технологии разработки месторождений.